

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

氮化鎵材料製程開發及元件製作(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2215-E-009-015-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學光電工程研究所

計畫主持人：王興宗

計畫參與人員：王興宗、姚忻宏、林佳峰、高志強、朱榮堂、張亞銜、薛道鴻、
黃泓文、謝永龍、彭裕鈞、黃根生、郭浩中

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 3 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

氮化鎵材料製程開發及元件製作

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC92-2215-E-009-015-

執行期間：2001年08月01日至2004年07月31日

計畫主持人：王興宗

共同主持人：

計畫參與人員：姚忻宏、林佳峰、高志強、朱榮堂、張亞銜、薛道鴻、黃泓文、謝永龍、彭裕鈞、黃根生、郭浩中

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學光電工程研究所

中華民國 93年 10月 31日

計畫中文摘要：

關鍵字：布拉格反射鏡，量子井結構，共振腔發光二極體

利用有機金屬氣相磊晶系統成功成長共振腔型藍紫光發光二極體與元件製作， 3λ 共振腔型藍紫光發光二極體成長高反射率之氮化鋁/氮化鎵布拉格反射膜 ($R=90.4\%$)，利用鈦鋁與鎳金作為 N 型與 P 型氮化鎵半導體電極，利用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 作為共振腔之上反射層，元件在 $600\text{A}/\text{cm}^2$ 之操作電流下得到窄之頻譜半高寬為 7.4nm ，且發光亮度為未鍍 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 上反射鏡之三倍強度，此共振腔型結構有效提升發光亮度與窄化發光頻譜。在奈米研究上成功利用電漿蝕刻方式蝕刻出奈米柱結構並得到發光量子侷限效應。

計畫英文摘要：

Keyword : DBR, MQW, RCLED, Nanorods

The Vertical-Cavity Light-Emitting Diode (VC-LED) structure was grown by MOCVD. The structure of VC-LED consisted of a 3λ InGaN/GaN MQW LED cavity between the top $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ DBR and the bottom AlN/GaN DBR stack. The light output power of the full VC-LED device was three times higher than the VC-LED without top $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ DBR layers under $600\text{A}/\text{cm}^2$ inject current density. The narrow line-width of 7.4nm, emission peak localization at 410nm, and higher output power were caused by the resonance effect in this vertical cavity structure. P-type GaN nanorods and InGaN MQW nanorods with blue shift PL emission peak have been successfully fabricated by inductively coupled plasma reactive ion etching.

目錄

計畫中文摘要.....	1
計畫英文摘要.....	2
目錄.....	3
報告內容.....	4
參考文獻.....	9
圖一、本實驗室對各種氧化物 DBR 結構研究結果.....	11
圖二、氮化鎵材料的垂直共振腔構造的三種形式.....	11
圖三、利用 MOCVD 成長 AlN/GaN DBR 結構的反射頻譜圖.....	12
圖四、GaN/AlN 布拉格反射鏡的 TEM 影像.....	12
圖五、不同氣氛下的 AlN/GaN DBR 結構的 OM 影像.....	12
圖六、InGaN/GaN MQW 的(a) PL 譜和(b) X-ray 繞射曲線.....	13
圖七、本實驗製作的垂直共振腔發光二極體示意圖。.....	13
圖八、InGaN/GaN 垂直共振腔之 PL 及 AlN/GaN 和 TiO ₂ /SiO ₂ 反射鏡之反射譜.....	13
圖九、VCLED 元件的(a) OM 圖(b)-(c) SEM 影像(d)點測發光影像.....	13
圖十、垂直共振腔發光二極體之 EL。.....	14
圖十一、垂直共振腔發光二極體之 L-I-V 曲線。.....	14
圖十二、垂直共振腔發光二極體元件變電流相對應之波長漂移。.....	15
圖十三、垂直共振腔發光二極體元件變溫度相對應之波長漂移。.....	15
圖十四、原子力顯微鏡 (AFM) 分析 GaN QDs 表面的結果.....	16
圖十五、穿透式電子顯微鏡分析 GaN QDs 試片橫截面的分析結果.....	16
圖十六、GaN QDs 結構在不同溫度下的 μ -PL 量測結果.....	16
圖十七、ICP 機台刻蝕制成的 GaN nanorods 的 SEM 像.....	17
圖十八、GaN nanorods 的密度和大小隨 ICP 腔體壓力的變化.....	17
圖十九、(a) GaN nanorods 製程示意圖 (b)有無 GaN nanorods 區域的 PL 譜.....	18
圖二十、(a) InGaN/GaN MQW nanorods 製程示意圖 (b) InGaN/GaN MQW nanorods SEM 像, (c)有無 InGaN/GaN MQW nanorods 區域的 PL 譜.....	19
成果自評.....	20
Publication list.....	21

報告內容：

(一) 前言

三五族氮化物半導體元件已經被廣泛應用在藍、紫光波長的光電元件上，在市面也已已有商業型的相關產品，如發光二極體以及二極體雷射。這種藍光發光二極體 LED，可以應用在全彩之室外顯示看板，以及紫光或藍光之照明，另外，紫外光波長或藍光波長之二極體雷射，可以應用在高容量、高密度的光學資訊儲存系統上。也因為三五族氮化物半導體是現代高科技產業極重要的材料，近來更引起產業界與學術界的積極投入相關的研究。目前國外技術發展上除日亞公司具有 CW 雷射二極體的研發能力外另有 UCSB、Fujitsu、Cree、Sony、Xerox、Meijo University、Toshiba 等多家公司及研究單位已發展出脈衝式雷射二極體，並朝 CW 雷射研發中。其中 Cree 公司也具有製作 CW 雷射二極體的研發能力。雖然，目前已有商業型的產品問世，但是對於三五族氮化物的研發仍有相當的挑戰性，例如提高發光二極體的亮度，增長二極體雷射之壽命，降低材料及元件之缺陷等，這都是目前極待改進的課題。

(二) 研究目的

在元件磊晶技術開發上，除了邊射型雷射結構外，由於垂直共振腔面射型雷射 (vertical cavity surface emitting laser, VCSEL)，在製程上不需要利用劈裂或蝕刻技術來製備雷射鏡面，而直接以不同折射率變化的半導體薄膜成長於活性層上下兩側做為布拉格反射鏡 (Distributed Bragg Reflector, DBR)，避開邊射型雷射鏡面製作的困難，又因製成的簡化及較單純的激發模態，有利於提高產量，製作高品質的雷射，所以面射型雷射在未來將成為發展的主流之一。有鑑於此趨勢的發展，本研究群將作面射型雷射的研究與技術上的開發。

本計劃預計三年內開發出 GaN-based 的波長 410nm 面射型共振腔發光二極體 (Resonant Cavity Light Emitting Diodes, RCLED) 和面射型發光二極體 (Vertical Cavity Light Emitting Diodes, VCLED)。GaN RCLED 和 VCLED 有圓形光束、垂直方向發光、排成二維陣列和整片測試。在光纖耦合應用上極具低成本發光源的潛力。此外，高的反射率的上下拉格反射膜可以提高光輸出功率和改善發光譜。

另一方面，我們將開發量子點結構之雷射。由於，量子點大小分布、平面散佈之密度、量子點高度以及 wetting 層厚度等將影響元件整體之發光譜線與效率；所以，我們將採用磊晶成長之自行聚集量子點成長法 (self-assembled quantum dots)，開發較高發光效率之量子點面射型雷射，並對其量子點之特性加以研究，控制量子點之磊晶成長之條件。

(三) 文獻探討

在氮化物面射型雷射的雷射鏡材料選擇上，通常分為直接成長的半導體 III-nitride 材料及氧化物系列的材料結構。氧化物系列的材料由於其折射率差異較大，因此可以用極少的層數就可得到所需的高反率結構，且其 stopband 的寬度極寬，極適合用來當作雷射反射鏡的結構，但由於一般用來組成氧化物 DBR 結構中高折射率的材料其吸收峰約在 400 nm 左右，因此侷限其在短波長發光元件的應用。另外，由於氧化物的導電性和導熱性極差，因此元件的製程會較複雜且較難操作在連續電流的狀態下。在此一研究方面，本實驗室已對各種可用在短波長發光元件的氧化物 DBR 結構進行探討，其結果如圖 1 所示。

在半導體 III-nitride 材料 DBR 結構的研究上，美國新墨西哥州的 Sandia 國家實驗室 Figiel 等人在西元 2001 年成長了 $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}/\text{GaN}$ DBR 的結構。其結構中每隔 20 對

Al_{0.20}Ga_{0.80}N/GaN 便嵌入一層多晶系(amorphous) AlN 得以鬆弛 (release)由於晶格不匹配所產生的應力，得到了反射率為 99%而且沒有崩裂 (crack free) 的 DBR 結構 (中心波長約在 380nm)，其 stopband 為 10nm 左右。

為了減少 DBR 反射鏡結構的層數並且增加 stopband 的寬度，有一些研究提出利用 AlN/GaN 這兩種材料來成長 DBR 的結構，但是由於此兩種材料的晶格不匹配程度 (lattice mismatch) 達到 3%，因此在磊晶上有極高的難度。西元 2000 年，美國波士頓大學電資學院的 H.M.Ng 等人利用 MBE 成長了 20.5~25.5 對的 AlN/GaN DBR 結構，其反射率可高達 99%，stopband 的寬度更高達 45 nm (中心波長約在 470 nm)。其研究報告中提出，當 AlN 的厚度較厚的時候可以降低 AlN/GaN DBR 結構崩裂的機率。氮化鎵材料的垂直共振腔構造可略分為三種形式圖示 2，分別為

(a) 下方為半導體 DBR 結構而上方為氧化物 DBR 結構所組成的混合式共振腔結構 (type I)。

(b) 上下均為氧化物 DBR 結構所組成的共振腔結構 (type II)。

(c) 上下均為氮化鎵半導體 DBR 結構所組成的全半導體式的共振腔結構 (type III)。

西元 1996 年美國康乃迪克州的尖端科技材料公司的 Joan M. Redwing 等人在 GaN (10 μ m) 的上下方成長 30 對的 Al_{0.12}Ga_{0.88}N/Al_{0.40}Ga_{0.60}N DBR 結構組成了一個 type III 的共振腔結構，其上、下 DBR 的反射率分別為 93%和 84%。由於此結構並沒有 pn junction 的結構，因此只能以光激發的方式發光。雖然上下 DBR 反射率並不是很高，但是由於此結構的增益層 (GaN) 厚度為 10 μ m 的關係，因此在激發光波長為 337 nm 而激發強度為 2.0MW/cm² 的時候看到雷射現象，其雷射波長為 363.5 nm，雷射半高寬 (FWHM) 小於 5Å。

西元 1998 年，日本東京大學的荒川泰彥等人利用 MOCVD 磊晶的方式在 35 對的 Al_{0.34}Ga_{0.66}N/GaN DBR 的結構上面成長了 3 λ cavity 的氮化銦鎵(InGaN)量子井結構，之後在其上鍍上了 6 對 SiO₂/TiO₂ 氧化物 DBR 結構，成功製作了 type I 的共振腔結構。其共振腔設計波長為 381nm。

其後於西元 1999 年美國布朗大學 Y-K Song 等人利用 Laser left-off 的技術將 sapphire 基板與氮化銦鎵量子井薄膜結構分離，之後在薄膜的上下方鍍上 10 對的 HfO₂/SiO₂ DBR 結構，得到了 type II 的共振腔結構。上下 DBR 反射率可達到 99.5%與 99.9%，其共振腔的發光波長在 437nm，半高寬僅為 0.7 nm 且由於氧化物 DBR 的反射率極高，由光激發檢測的方式測得其 Q 值為 600。

在電激發的元件製作上，美國布朗大學 Y-K Song 等人承續著製作 type II 共振腔的經驗，利用雷射剝離藍寶石基板以及 wafer fusion 等技術，將氮化銦鎵量子井的共振腔結構轉移到銅片上，其中，元件的出光口徑為 20 μ m。研究中發現，由於 p 型氮化鎵材料的 mobility 太小以致於電流灌注不易且電流的橫向分佈不佳，嚴重影響元件的發光特性。為了克服此問題，Y-K Song 等人在 2000 年提出在 p-type GaN 上鍍上 indium-tin-oxide(ITO)的方式讓電流均勻分佈在孔徑中改善了元件的發光特性。其元件發出之光點相當均勻，而元件在經過熱退火後電阻率低至 4 $\times 10^{-4}$ Ω cm。在加入 DBR 反射鏡後在 Q 值由 300 增加至 750，半高寬也縮小為 0.6 nm 且雷射光模數在加入 DBR 反射鏡後由於 stopband 關係而使雷射光模數減少，光強度也同時增強。

在 2001 年時美國布朗大學已開發出 type III 的共振腔結構，且在此結構中利用了 p+/n+ 的 tunnel junction 結構來改善橫向電流分佈的問題。下方 DBR 由 60 對 Al_{0.25}Ga_{0.75}N/GaN 所構成，上方 DBR 由 SiO₂/ HfO₂ 構成，stopband 大約有 15 nm，反射率約為 99%。其元件當注入元件之電流密度為 0.2 kA/cm² 時除了主要雷射光模產生外只有一個次模態雷射光產生。

另外，除了提高共振腔品質來達到半導體面射型雷射的共振條件，我們也可以增加

氮化鎵系元件增益層的量子效率來達到元件 lasing 的可能。日本東京大學的荒川泰彥等人在 2002 年提出將 InGaN 量子點結構當作半導體邊射型雷射的增益結構以提升元件的發光特性，他們首先在 sapphire 基板上成長 25 nm 厚的 GaN 緩衝層與 2.6 μm 厚的 GaN，然後再濺鍍上一層厚度為 40 nm 的 SiO₂ 且每隔 4 μm 便挖一 2 \times 2 μm^2 大小的正方形缺口，如此在每一個類似金字塔的結構裡有三層 InGaN 量子井結構，且在金字塔最頂端處形成量子點結構，橫向半徑約為 30 nm。PL 激發下的發光波長為 430 nm，半高寬卻達到 290 meV，其原因在於他們估計大約有 25000 個量子點同時被激發且每一個量子點大小不盡相同，因此造成半高寬的增加。研究發現在臨界激發光強度($I_{th} = 6.0 \text{ mJ/cm}^2$) 以上，元件的 TE 模態光強度比 TM 模態強 160 倍，其發光波長在 405 nm 左右。

(四)研究方法

在計畫執行的詳細研究方法及規劃如下：

第一年高反射率 AlN/GaN DBR 製作

選擇 AlN/GaN 兩種高、低折射率的差異值較大，才能以較少的層數達到高反射率並且增加 stopband 的寬度的結果，但是由於此兩種材料的晶格不匹配程度(lattice mismatch)達到 3% 而存在極強的應力，所以 DBR 結構的表面平坦度極差且容易有崩裂產生。這將會影響其上的發光層結構及共振腔的品質，因此如何改善 DBR 結構的表面平整度，特別是改善 AlN 的表面平整度以及整合和優化 AlN、GaN 的成長條件，將是此計畫初期的研究重點。

設計並製作電激發式的垂直共振腔發光元件，並對面射型雷射所需的電流侷限結構加以研究、開發，其中包括離子佈值及氧化層的製程條件。建立最佳之氮化鎵系 VCLED 電激發式元件結構及製程技術。

第二年氮化鎵系共振腔面射型發光二極體元件製程技術之開發與研究電激發式元件製程技術及電流侷限結構之設計與製作

在 AlN/GaN DBR 的成長的基礎上，進一步成長共振腔面射型發光二極體的完整的結構。通過量測完整結構的光電學特性，來優化成長條件。

在元件特性量測與分析的方面 1.利用近場光學研究氮化鎵系之面射型雷射之輸出模態。觀察 VCSEL 元件衰退前後的近場光強分佈影像圖。 2.利用 Probe Station 量測 VCSEL 輸出波長模態、臨界電流、L-I Curve、I-V Curve、微差量子效率、輸出功率等，對於元件之可靠度與信賴度亦將做一分析。

第三年 氮化鎵 nanorod 及量子點 GaN QDs 之面射型雷射結構之製作與特性研究

為了提高發光效率和降低激射電流,引入量子侷限以達成。1. GaN QDs 量子點的成長及成長條件的優化。2. ICP 干法刻蝕的制程的優化。3.結構之光激發發光特性量測。4.結構在光汞激發下之特性量測。5.電激發結構之設計與製程。6.元件之輸出波長模態、臨界電流、L-I Curve、I-V Curve、微差量子效率、輸出功率及可靠度與信賴度之分析。

(五)研究結果與討論

1. 成功成長高反射率之氮化鋁/氮化鎵布拉格反射膜

半導體布拉格反射鏡 (Distributed Bragg reflector DBR) 搭配介電質布拉格反射鏡的面射型發光元件結構，如下圖 2(a)所示。此結構為考慮現有的 nitride-based 的磊晶及製成技術的考量下，最有希望達到藍光垂直共振腔面射型雷射的結構。然而這樣的結構仍然有些困難需要克服，像是在 MOCVD 長晶機台中成長氮化鎵材料之 DBR 結構，由於 GaN 與 AlN 的折射率差異僅有約 0.25，因此需要較多層的結構才能達到所需的反射

率，但又由於 AlN 與 GaN 之間的 lattice mismatch 高達 3%，因此在磊晶厚度達到一定厚度的時候，晶片會有崩裂的現象發生，嚴重影響面射型發光元件結構的品質。在氮氣的環境下，MOCVD 成長高反射率的 20 對的氮化鋁(AlN)與氮化鎵(GaN) 布拉格反射鏡。在中心波長 442nm，最高反射率達到 94.5%和 stopband 為 18nm 見圖 3。它的 TEM 影像圖見 4。當 AlN 層在 N₂/H₂ 的混合氣體和純 H₂ 環境下，中心波長分別藍移到 418 和 371nm，且反射率分別降低到 92%和 79%。Stopband 寬度隨 H₂ 的含量增加而減少，表面粗糙度也隨 H₂ 比例增加而增大。利用原子力顯微鏡量 (AFM) 測表面粗糙度為 8nm 到 12nm 見圖 5，經過模擬結果得知氮化鋁之光學損耗由 450 cm⁻¹ 增加到 1850 cm⁻¹。為了實現高反射率和寬的 stopband 布拉格反射鏡結構，純 N₂ 環境是最優化的條件。

2. 垂直共振腔發光二極體 VCLED 的成功製作

垂直共振腔發光二極體 VCLED 的製作。先由 MOCVD 機台成長 25 對 $\lambda/4$ 的 AlN/GaN 下 DBR 和 n 型 GaN，再成長 10 對 InGaN/GaN MQW 的活性層，以及 p 型 GaN，構成 3λ InGaN/GaN MQW 的微共振腔。InGaN/GaN MQW 的 PL 譜見圖 6(a)。中心波長在 410.2nm 且寬為 18nm。圖中清楚可見光干涉的振動，Fabry-Perot 的邊界出現表明 InGaN/GaN MQW 介面均勻平滑。X-ray 繞射曲線見圖 6(b)。衛星峰表明高品質的 InGaN/GaN 介面。In 的含量和周期的厚度為 6%和 86.7nm。元件結構如圖 7。25 對 $\lambda/4$ 的 AlN/GaN DBR 的反射率在中心波長 452nm 為 95%其 stopband 為 20nm 見圖 8。而 InGaN/GaN MQW 的 PL 譜顯示其主波長為 458.5nm 和半高寬為 10.5nm，與高反射率相匹配。最後，高反射率 97.5%，中心波長為 430nm 和 stopband 為 100nm 的 5 層絕緣 TiO₂/SiO₂ DBR 為上反射鏡以形成共振腔，見圖 8。分別以薄金屬 Ni/Au, Ti/Al/Ni/Au 和 Ni/Au 為元件之透明電極，n 型和 p 型之歐姆接觸電極。由此，垂直共振腔發光二極體 VCLED 已備成功製作。元件上部 SEM 影像見圖 9(a)-(c)和發光影像見圖(d)。

如圖 10 所示為 30 毫米發光孔徑之垂直共振腔發光二極體在 20 毫安培的電流注入下之電激發光譜。透過 100 毫米孔徑之光纖在元件之上方近距離收集電激發光來得到電激發光譜。氮化鎵垂直共振腔發光二極體之電激發光波長為 458.5 奈米，且半高寬值僅為 6.7 奈米，相較於光激發之光譜有更好的表現。而此波長半高寬值之縮窄是因為共振腔的效應所造成。

如圖 11 所示為垂直共振腔發光二極體之 L-I 及 I-V 曲線。未鍍上反設鏡之垂直共振腔發光二極體其起使電壓值為 3.1V，阻值為 521 歐姆；而完成的垂直共振腔發光二極體其起使電壓值為 3.5V，阻值為 530 歐姆。然而，完成的垂直共振腔發光二極體其主發光波長之發光強度在 8 毫安培的電流注入下是未鍍上反設鏡之垂直共振腔發光二極體之兩倍。此發光強度之增加歸因於共振腔效應。

隨著不同電流注入與不同溫度操作之電激發光如圖 12、圖 13 所示。未鍍上反設鏡之垂直共振腔發光二極體在電流從 1 毫安培變化到 30 毫安培之操作下，其發光波長從 458 奈米移到 459.6 奈米，而在溫度從 20 度變化到 70 度之操作下，其發光波長從 459.5 奈米移到 462.2 奈米。其相對應之紅移量為 1.6 奈米與 2.7 奈米應該是由熱效應造成的。而此紅移現象在完成的垂直共振腔發光二極體(具有上反射鏡 SiO₂/TiO₂ DBR)並沒有被發現。這代表具有共振腔之垂直共振腔發光二極體其主發光波長變得更為穩定。

3. 氮化鎵量子點之製作及特性研究

利用 Stranski-Krastanow (S-K) 成長方式，我們利用 AlN 作為應力產生層，在其上成長 GaN QDs 結構。圖 14 為原子力顯微鏡 (AFM) 分析試片表面的結果。由分析的結果顯示，GaN 的量子點直徑約為 210nm，高度為 10nm，面密度約為 109cm⁻²。圖 15 為穿透式電子顯微鏡分析試片橫截面的分析結果。其中黑色的區域為 GaN，厚度約為 25nm。白色的區域為 AlN 厚度也約為 25nm。穿透式電子顯微鏡分析的結果顯示，GaN 量子點的高度為 27nm，直徑為 37nm。我們利用 μ -PL 量測系統觀察 GaN QDs 結構在不

同溫度下的光性表現，我們發現 GaN QDs 的特性頻譜的波峰落在 358nm 的位置，與 GaN bulk 的 band-edge transition 363nm 相較，有約 65meV 的藍移現象。而在變溫的實驗結果中，當溫度從 77K 變動到 300K 時，其峰值僅紅移了 35meV，與 GaN bulk 在這段溫度範圍內的 70meV 的變動，明顯小了许多。

4.p 型的 GaN Nanorod 和 InGaN/GaN MQW nanorods 的成功制程與量測

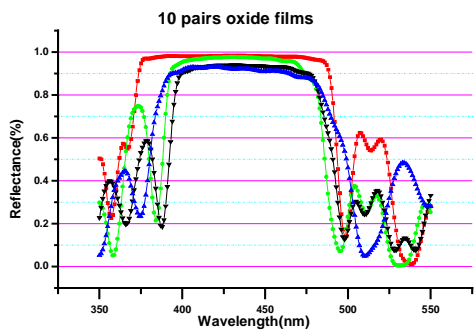
利用 ICP 機台直接在 p 型的 GaN 刻蝕圖 17 所示，在 ICP 機台刻蝕制成的 GaN nanorods 的 SEM 像清楚看出 rod 的形狀。右邊是 Ni mask 覆蓋區而沒有被刻蝕。GaN nanorods 的密度和維度隨 ICP 腔體壓力的變化見圖 18。隨著 ICP 腔體壓力的增大，GaN nanorods 的密度增加而它們的大小減小。利用 μ -PL 量測有和沒有 GaN nanorods 區域的光學特性。圖 19 給出的 PL 譜圖清楚可以看到有 70meV (9nm) 的藍移。主要是由於應力釋放所達成的。

利用先在 LED 結構成長一層 30nm Si_3N_4 ，然後成長 15nm Ni 層。由 RTA 讓 Ni 形成奈米大小的 mask，利用 RIE 去刻蝕 Si_3N_4 層，接著用 ICP 機台去刻蝕 InGaN/GaN MQW，從而形成 InGaN/GaN MQW nanorods。圖 20(a) 給出 InGaN/GaN MQW nanorods 製程示意圖，(b) 給出 InGaN/GaN MQW nanorods SEM 像，有無 InGaN/GaN MQW nanorods 區域的 PL 譜如圖 20(c)。PL 譜顯示 InGaN/GaN MQW nanorods 區域有 114meV (20.6nm) 的藍移。部分是由於應力釋放所達成的。

References

- ¹ Y.-K. Song, H. Zhou, M. Diagne, I. Ozden, A. Vertikov, A. V. Nurmikko, C. Carter-Coman, R. S. Kern, F. A. Kish, and M. R. Krames, “**A vertical cavity light emitting InGaN quantum well heterostructure**”, Appl. Phys. Lett. 74, 3441 (1999).
- ² Y.-K. Song, M. Diagne, H. Zhou, A. V. Nurmikko, C. Carter-Coman, R. S. Kern, F. A. Kish, and M. R. Krames, “**A vertical injection blue light emitting diode in substrate separated InGaN heterostructures**”, Appl. Phys. Lett. 74, 3720 (1999).
- ³ Y.-K. Song, M. Diagne, H. Zhou, A. V. Nurmikko, R. P. Schneider, Jr. and T. Takeuchi, “**Resonant-cavity InGaN quantum-well blue light-emitting diodes**”, Appl. Phys. Lett. 77, 1744 (2000).
- ⁴ N. Nakada, M. Nakaji, H. Ishikawa, T. Egawa, M. Umeno, and T. Jimbo, “**Improved characteristics of InGaN multiple-quantum-well light-emitting diode by GaN/AlGaN distributed Bragg reflector grown on sapphire**”, Appl. Phys. Lett. 76, 1804 (2000).
- ⁵ S Fern´andez, F B Naranjo, F Calle, M A S´anchez-Garc´ya, E Calleja, P Vennegues, A Trampert and K H Ploog, “**MBE-grown high-quality (Al, Ga)N/GaN distributed Bragg reflectors for resonant cavity LEDs**”, Semicond. Sci. Technol. 16, 913 (2001).
- ⁶ F. B. Naranjo, S. Fern´andez, M. A. Sa´nchez-Garc´ya, F. Calle, and E. Calleja, “**Resonant-cavity InGaN multiple-quantum-well green light-emitting diode grown by molecular-beam epitaxy**”, Appl. Phys. Lett. 80, 2198 (2002).
- ⁷ M. Diagne, Yiping He, H. Zhou, E. Makarona, A. V. Nurmikko, J. Han, T. Takeuchi, and M. Krames, “**A High Injection Resonant Cavity Violet Light Emitting Diode Incorporating (Al,Ga)N Distributed Bragg Reflector**”, phys. stat. sol. (a) 188, No. 1, 105–108 (2001)
- ⁸ B. Roycroft, M. Akhter, P. Maaskant, P. de Mierry, S. Fern´andez, F. B. Naranjo, E. Calleja, T. McCormack, and B. Corbett, “**Experimental Characterisation of GaN-Based Resonant Cavity Light Emitting Diodes**”, phys. stat. sol. (a) 192, No. 1, 97–102 (2002)
- ⁹ P. Maaskant, M. Akhter, B. Roycroft, E. O’Carroll, and B. Corbett, “**Fabrication of GaN-Based Resonant Cavity LEDs**”, phys. stat. sol. (a) 192, No. 2, 348–353 (2002).
- ¹⁰ S. Fern´andez, F. B. Naranjo, F. Calle, M. A. Sa´nchez-Garc´ya, E. Calleja, and P. Venne´gue’s, “**High-Quality Distributed Bragg Reflectors for Resonant-Cavity Light-Emitting Diode Applications**”, phys. stat. sol. (a) 192, No. 2, 389–393 (2002).
- ¹¹ M. Arita, M. Nishioka, and Y. Arakawa, “**InGaN Vertical Microcavity LEDs with a Si-Doped AlGaIn/GaN Distributed Bragg Reflector**”, phys. stat. sol. (a) 194, No. 2, 403–406 (2002).
- ¹² S Fern´andez, F B Naranjo, F Calle, M A S´anchez-Garc´ya, E Calleja, P Vennegues, A Trampert, and K H Ploog, “**MBE-grown high-quality (Al, Ga)N/GaN distributed Bragg reflectors for resonant cavity LEDs**”, Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) 913–917.
- ¹³ F. Calle, F. B. Naranjo, S. Fern´andez, M. A. Sa´nchez-Garc´ya, E. Calleja, and E. Mun.oz, “**Nitride RCLEDs Grown by MBE for POF Applications**”, phys. stat. sol. (a) 192, No. 2, 277–285 (2002).
- ¹⁴ F. B. Naranjo, S. Fern´andez, F. Calle, M. A. Sa´nchez-Garc´ya, and E. Calleja, “**From Ultraviolet to Green InGaIn-Based Conventional and Resonant-Cavity Light-Emitting Diodes Grown by Molecular Beam Epitaxy**”, phys. stat. sol. (a) 192, No. 2, 341–347 (2002).

- ¹⁵ P. de Mierry, J. M. Bethoux, H. P. D. Schenk, M. Vaille, E. Feltin, B. Beaumont, M. Leroux, S. Dalmaso, and P. Gibart, “**Vertical Cavity InGaN LEDs Grown by MOVPE**”, *phys. stat. sol. (a)* 192, No. 2, 335–340 (2002).
- ¹⁶ Tohru Honda, Atsushi Katsube, Takahiro Sakaguchi, Fumio Koyama, Kenichi Iga,”**Threshold Estimation of GaN-Based Surface Emitting Lasers Operating in Ultraviolet Spectral Region**”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 24, L3527 (1995).
- ¹⁷ Joan M. Redwing, David A. S. Loeber, Neal G. Anderson, Michael A. Tischler and Jeffrey S. Flynn, “**An optically pumped GaN/AlGaN vertical cavity surface emitting laser**”, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1 (1996).
- ¹⁸ Takao Someya, Koichi Tachibana, Jungkeun Lee, Takeshi Kamiya , and Yasuhiko Arakawa,”**Lasing Emission from an In_{0.1}Ga_{0.9}N Vertical Cavity Surface Emitting Laser** ”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 37, L1424 (1998).
- ¹⁹ I. L. Krestnikov, W. V. Lundin, A. V. Sakharov, V. A. Semenov, A. S. Usikov, A. F. Tsatsul’nikov, and Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, and D. Bimberg, “**Room-temperature photopumped InGaN/GaN/AlGaN vertical-cavity surface-emitting laser**”, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1192 (1999).
- ²⁰ Takehiko Tawara, Hideki Gotoh, Tetsuya Akasaka, Naoki Kobayashi, and Tadashi Saitoh, ”**Low-threshold lasing of InGaN vertical-cavity surface-emitting lasers with dielectric distributed Bragg reflectors** ” , *Appl. Phys. Lett.* 83, 830 (2003).
- ²¹ Si-Hyun Park, Jaehoon Kim, Heonsu Jeon, Tan Sakong, Sung-Nam Lee, Suhee Chae, Y. Park, Chang-Hyun Jeong, Geun-Young Yeom, and Yong-Hoon Cho,” **Room-temperature GaN vertical-cavity surface-emitting laser operation in an extended cavity scheme**”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2121, (2003).



	DBR	R_{max}	Δn	λ (nm)
—■—	TiO ₂ /SiO ₂	98.39%	0.94	433
—▲—	ZrO ₂ /SiO ₂	93.11%	0.60	420
—●—	HfO ₂ /SiO ₂	97.6%	0.53	430
—▼—	H4/SiO ₂	93.95%	0.55	432

圖 1 本實驗室對各種氧化物 DBR 結構研究結果

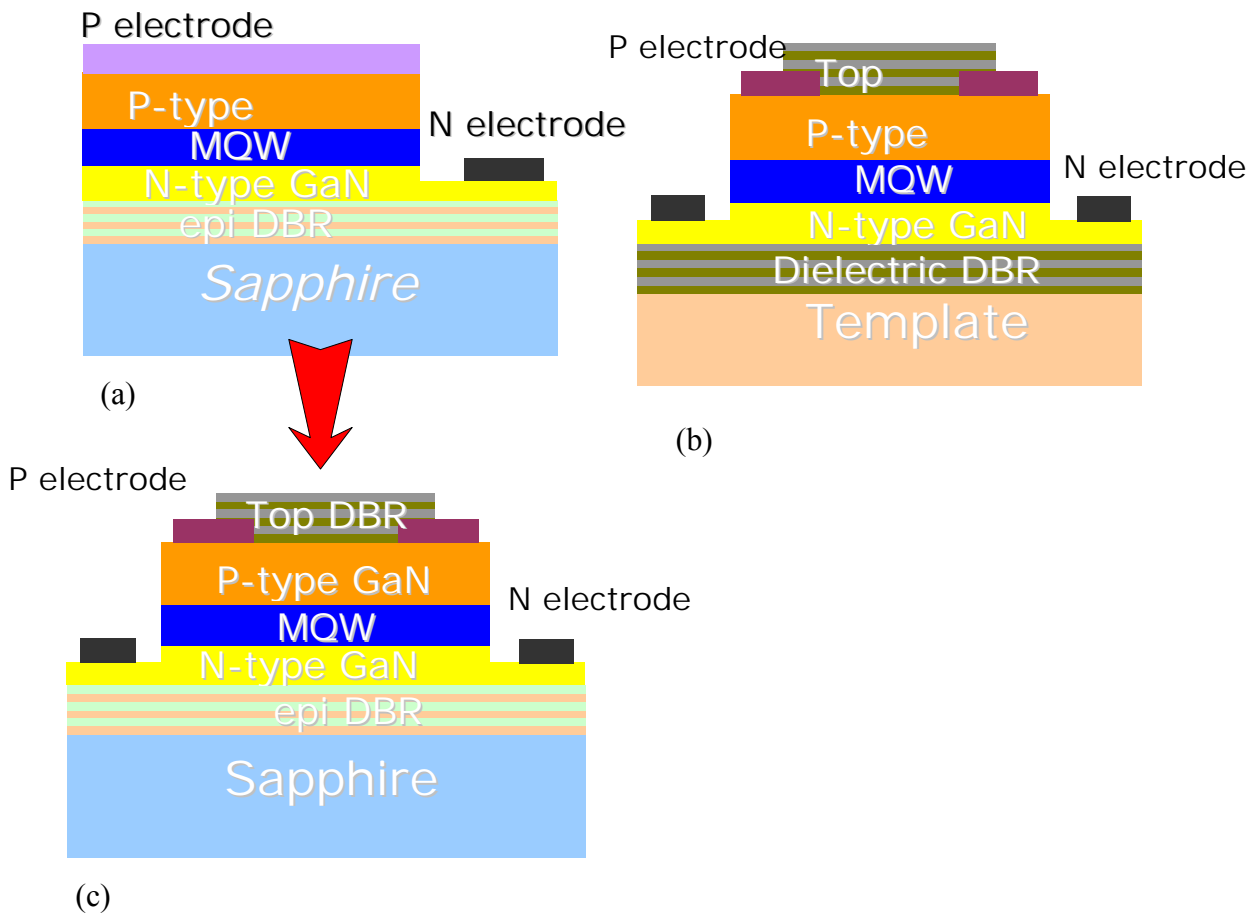


圖 2 氮化鎵材料的垂直共振腔構造的三種形式。(a)以金屬反射鏡搭配半導體布拉格反射鏡元件示意圖，(b)全為介電質材料布拉格反射鏡元件示意圖，(c)全為半導體布拉格反射鏡的元件示意圖。

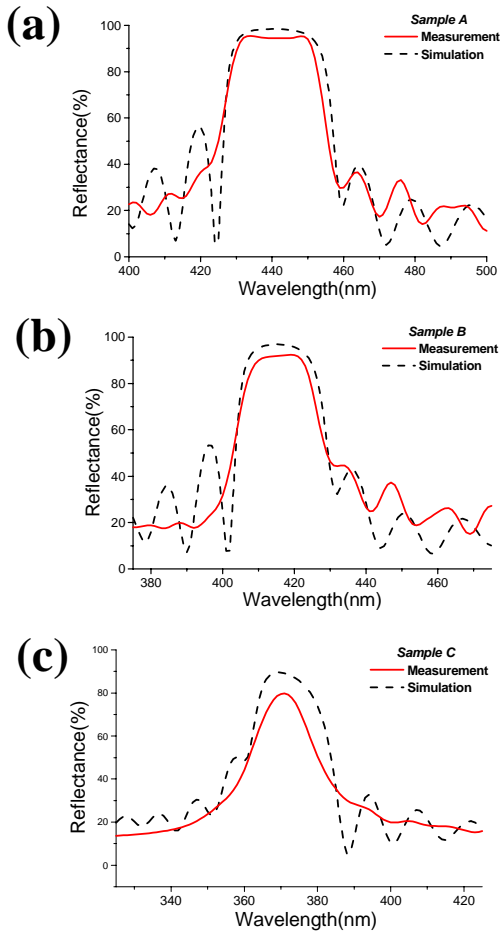


圖 3 利用 MOCVD 成長 AlN/GaN DBR 結構的反射頻譜圖(a)純 N₂ 氣氛(b)H₂和 N₂ 氣氛(c)純 H₂ 氣氛下成長的結果下成長的 DBR 的反射率

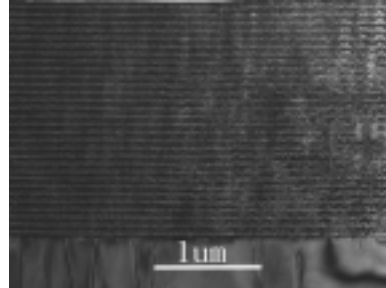


圖 4 GaN/AlN 布拉格反射鏡的 TEM 影像

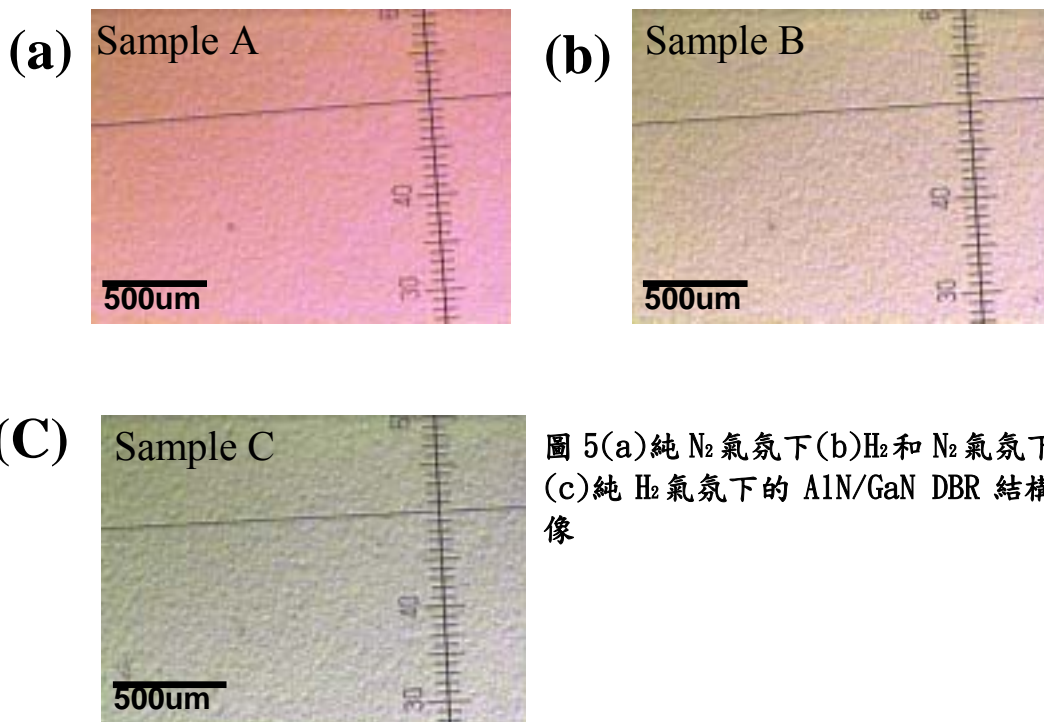


圖 5(a)純 N₂ 氣氛下(b)H₂和 N₂ 氣氛下 (c)純 H₂ 氣氛下的 AlN/GaN DBR 結構的 OM 影像

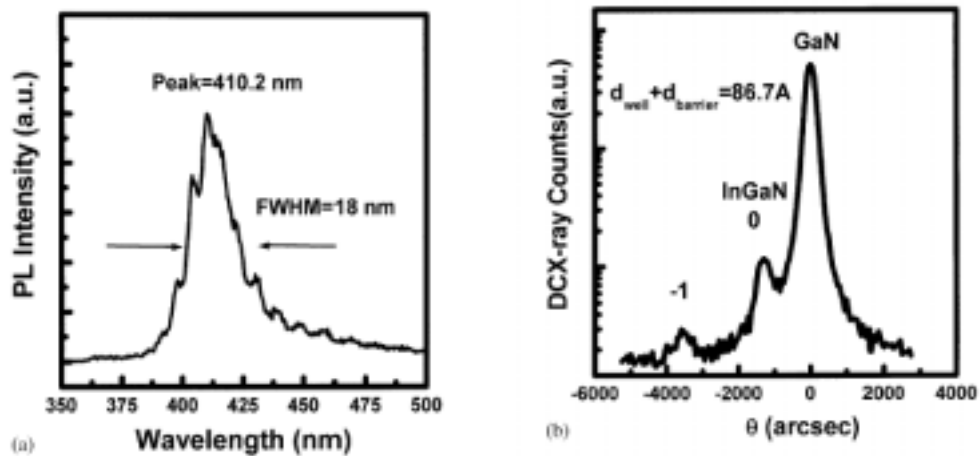


圖 6. InGaN/GaN MQW 的(a) PL 譜和(b) X-ray 繞射曲線

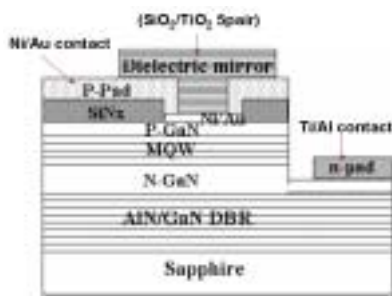


圖 7. 本實驗製作的垂直共振腔發光二極體示意圖。

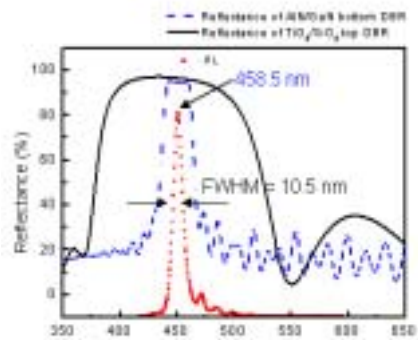


圖 8. InGaN/GaN 垂直共振腔之 PL 及 AlN/GaN 下反射鏡和 TiO₂/SiO₂ 上反射鏡之反射譜。

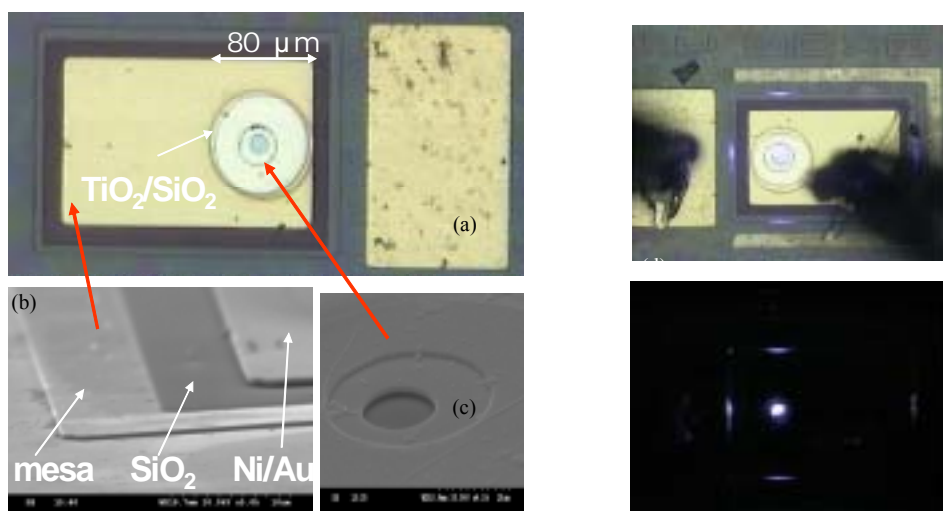


圖 9 (a) OM 圖(b)-(c) GaN 基板微共振元件的 SEM 影像(d) GaN 基板微共振元件的點發光影像,

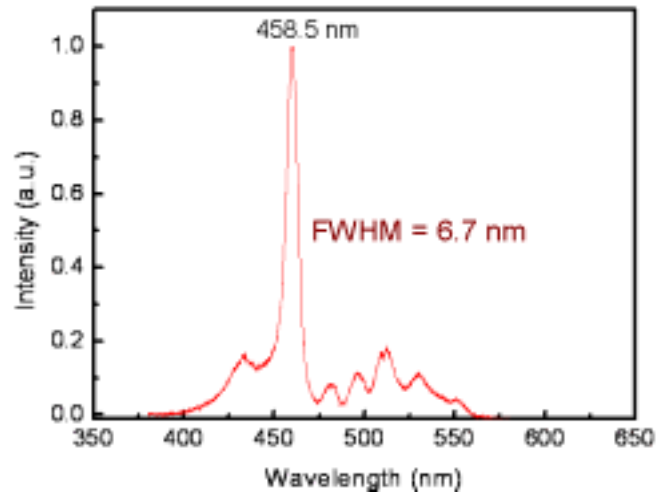


圖 10、垂直共振腔發光二極體之 EL。

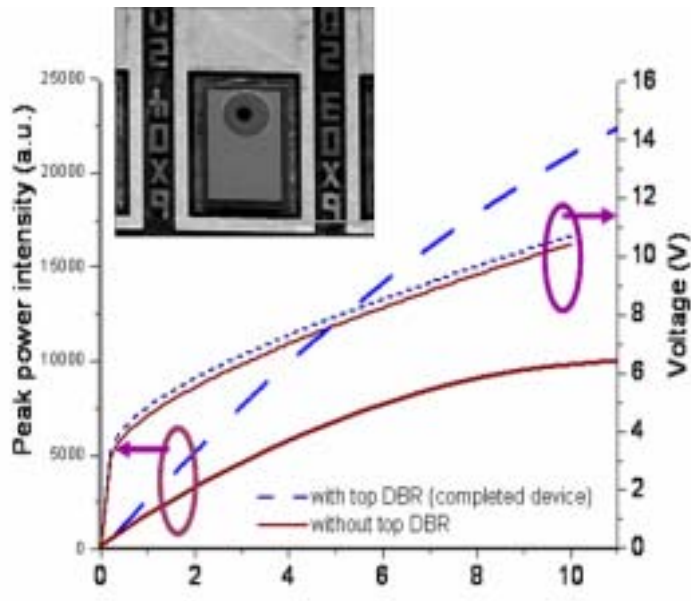


圖 11、垂直共振腔發光二極體之 L-I-V 曲線。

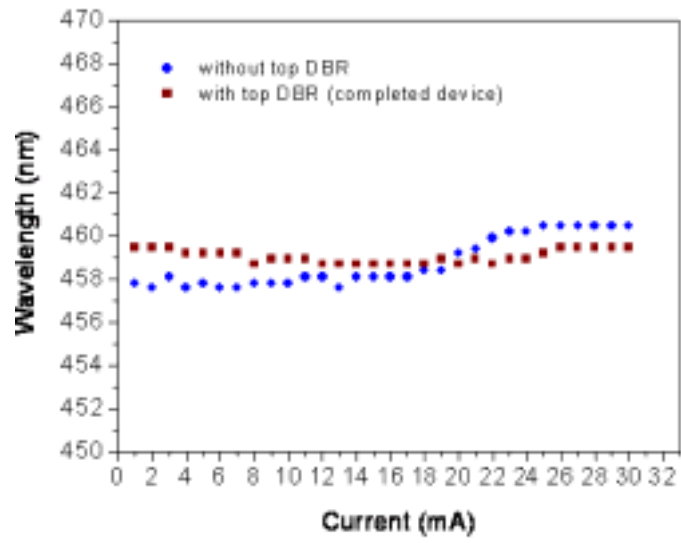


圖 12、垂直共振腔發光二極體元件變電流相對應之波長漂移。

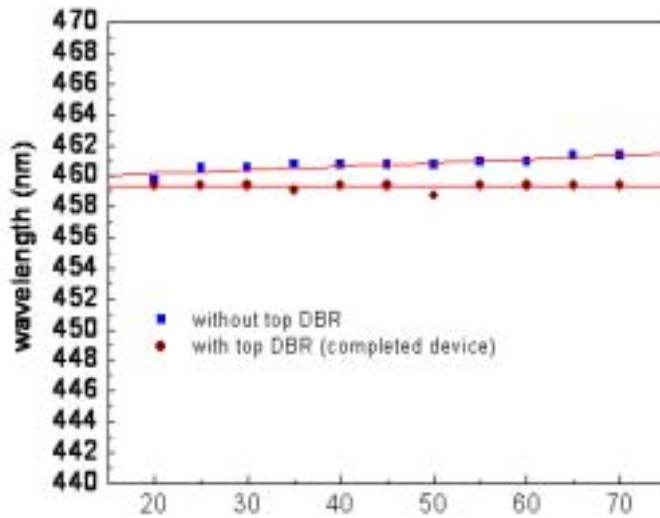


圖 13、垂直共振腔發光二極體元件變溫度相對應之波長漂移。

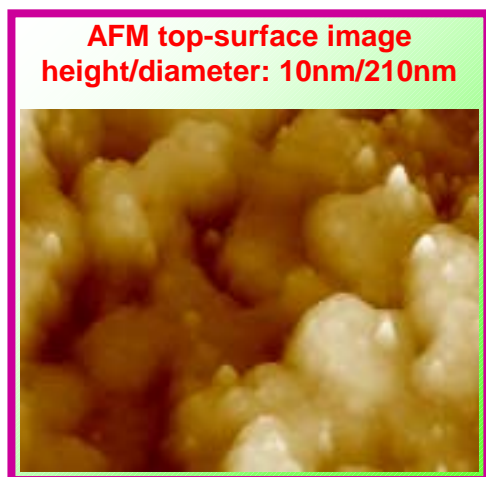


圖 14、原子力顯微鏡 (AFM) 分析 GaN QDs 表面的結果

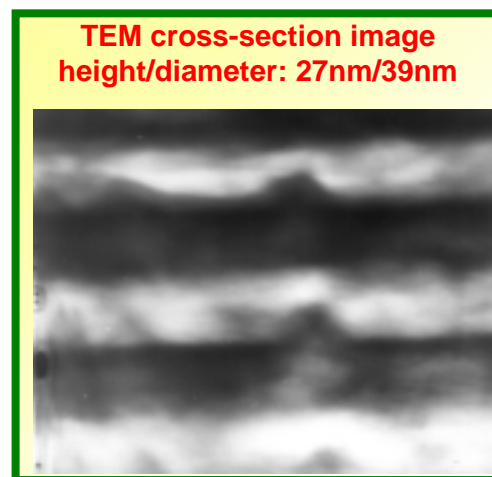


圖 15、穿透式電子顯微鏡分析 GaN QDs 試片橫截面的分析結果

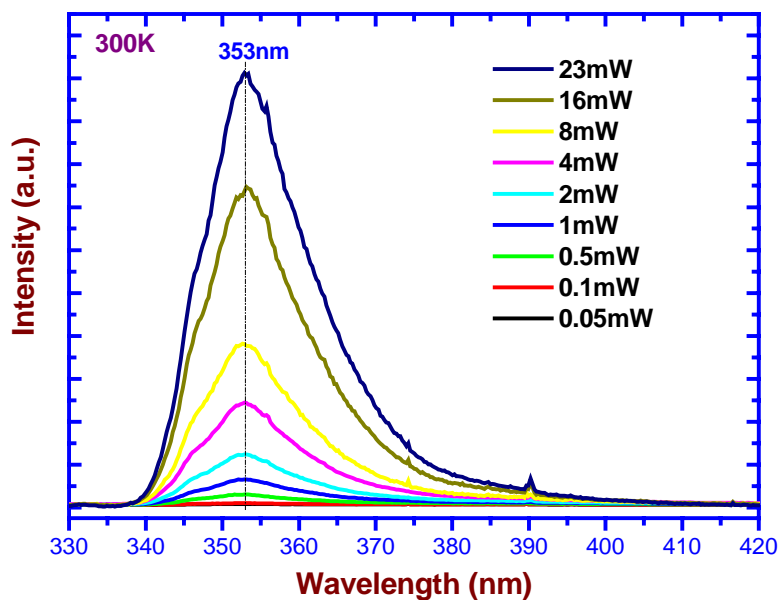


圖 16、GaN QDs 結構在不同溫度下的 μ -PL 量測結果

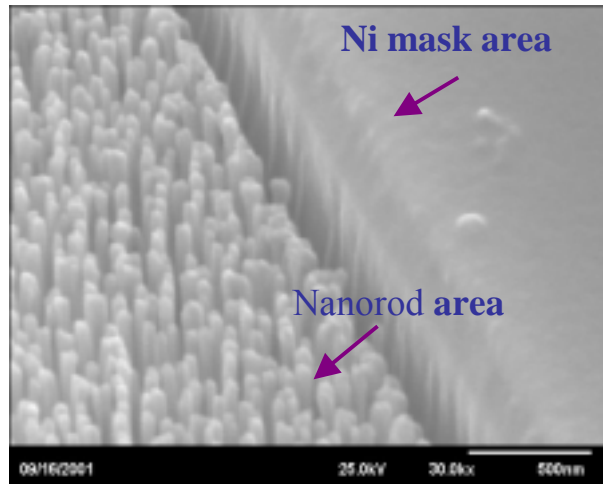


圖 17 ICP 機台刻蝕制成的 GaN nanorods 的 SEM 像。

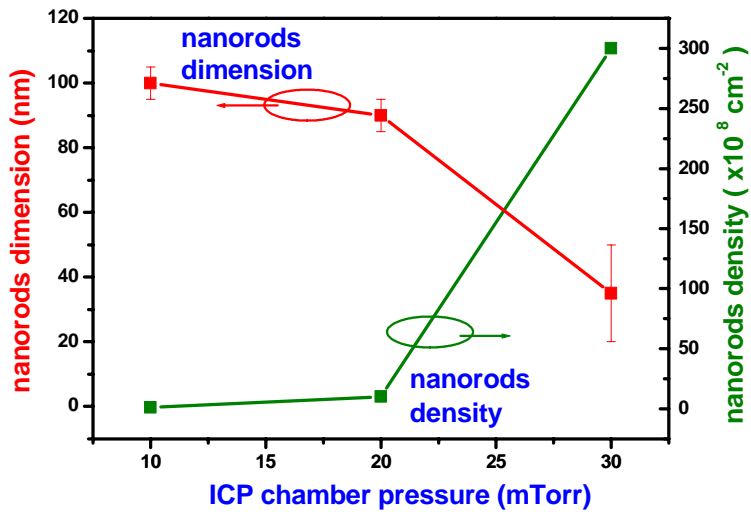


圖 18 GaN nanorods 的密度和大小隨 ICP 腔體壓力的變化。

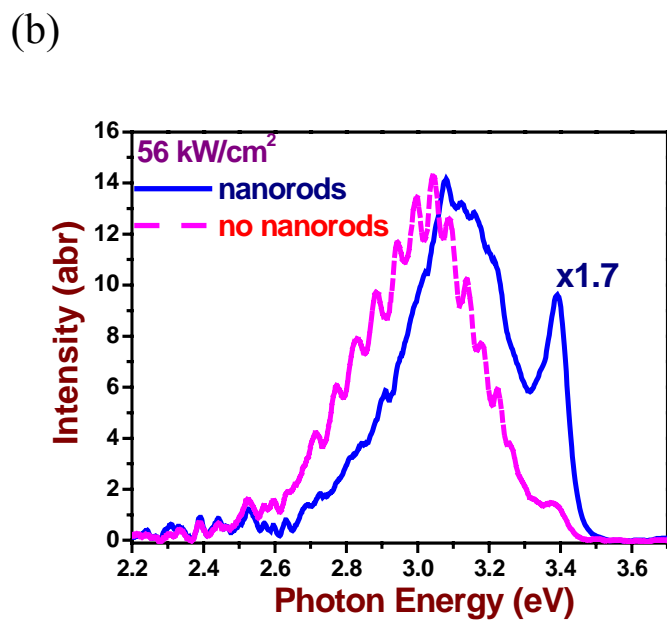
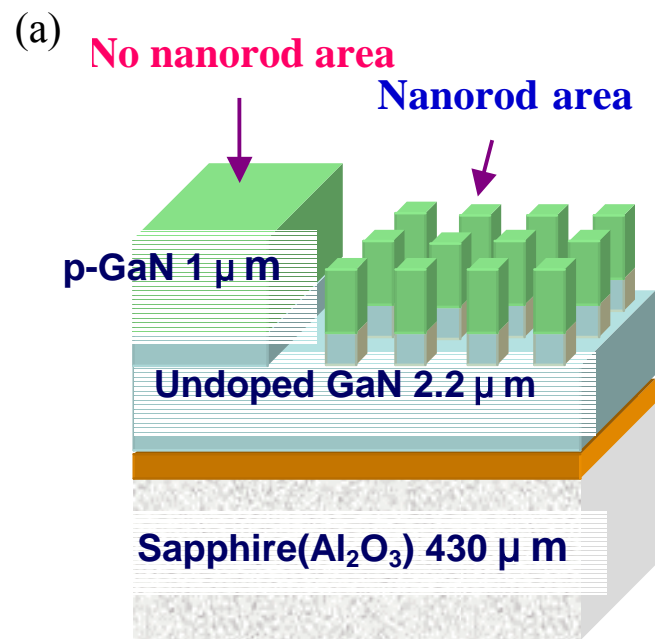
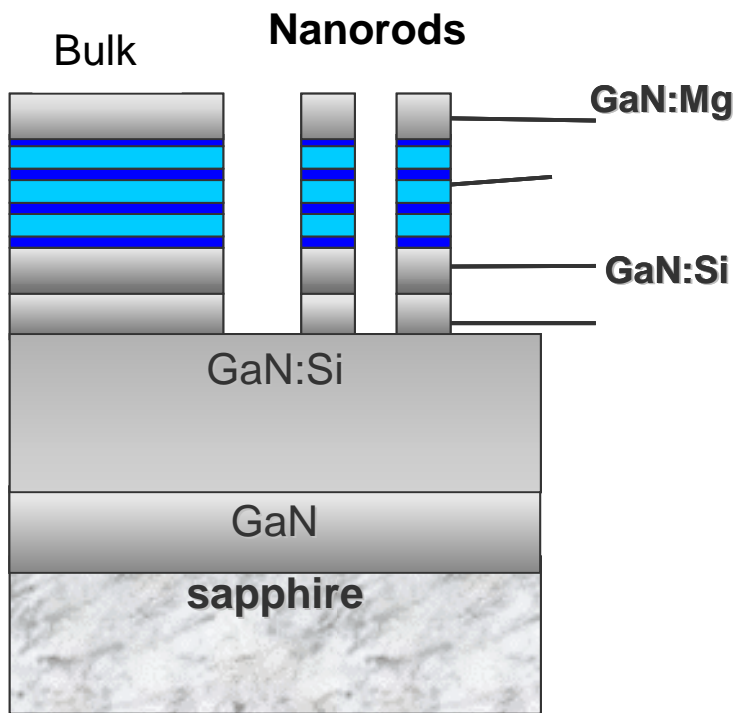
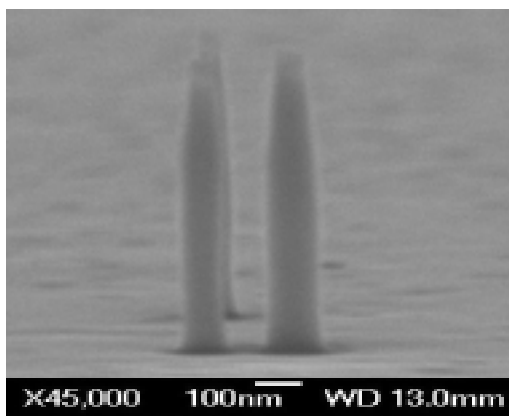


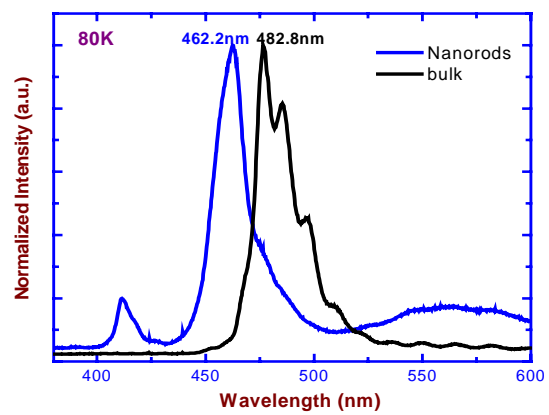
圖 19(a) GaN nanorods 製程示意圖 (b)有無 GaN nanorods 區域的 PL 譜



(a)



(b)



(c)

圖 20(a) InGaN/GaN MQW nanorods 製程示意圖 (b) InGaN/GaN MQW nanorods SEM 像，
(c)有無 InGaN/GaN MQW nanorods 區域的 PL 譜

計畫成果自評

在相關研究人員包括所有計畫共同主持人、博士後研究員、博碩士生在這三年的努力之下，才能有此豐富的成果報告，包括 DBR 成長，垂直腔面發射二極體的成長與制程， GaN 量子点的成長，p 型 GaN nanorods 和 InGaN/GaN MQW nanorods 的制程和量測分析，所以與原計畫所預定的目標相符程度大約有八成以上，加上所發表的學術論文及國際期刊，可說已經是達到世界水準，但學術研究並不是一蹴可幾的，本計畫只是成功的一小步，在應用方面還相距甚遠，尤其在申請專利上還需多加著墨，雖然在磊晶技術的建立與光學微共振腔結構之特性量測與分析已經完成，包含面射型二極體結構之光學與電性特性量測、分析，量子点和 nanorods 結構與光學特性的物理分析，但是在電激發藍光面射型雷射上還需要大家在未來的日子裡，持續保持合作精神以及繼續努力，以期讓計畫有圓滿的成果。

PUBLICATIONS (2001-2004)

I. JOURNAL PAPERS:

1. C. F. Chu, C. K. Lee, C. C. Yu, Y. K. Wang, J. Y. Tsai, C. R. Yang, and S. C. Wang, "High etching rate of GaN films by KrF excimer laser," *Materials Science & Engineering B82* (2001), 42, 2001
2. C. C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Tsai, and S. C. Wang, "Investigation of beryllium implanted P-type GaN," *Materials Science & Engineering B82* (2001), 82, 2001
3. C. C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Tsai, C. F. Lin, W. H. Lan, C. I. Chiang, and S. C. Wang, "Beryllium-implanted P-type GaN with high carrier concentration," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40(2000), L1-L3, May 2001
4. C. K. Lee, S. C. Wang, C. L. Pan and F. L. Kao, " Simultaneous observation of second harmonic emission and three-photon fluorescence from Hydride vapor phase epitaxy grown GaN," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 (2001) No. 12, 6805, Dec. 2001
5. Gong-Lu Lin and S. C. Wang, "Comparison of high resistivity ZnO films sputtered on different substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 41(2002), Part 2, L398, April 2002
6. C. C. Yu, C. F. Chu, "Electrical and optical properties of Be-implanted p-type GaN materials," *J. Appl. Phys.* Vol. 92, No.4, 1881, August, 2002
7. C. C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Tsai, H. W. Huang, T. H. Hsueh, C. F. Lin, S. C. Wang, "Gallium Nitride nanorods fabrication by inductively coupled plasma reactive ion etching," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 41, L003, August 2002
8. C. Chen, T. H. Hsueh, Y. S. Ting, G. C. Chi, C. A. Chang, and S. C. Wang, "Thermal annealing effects on the optical gain of InGaN/GaN quantum well structures," accepted for publication in *Solid State Electronics*, November, 2002
9. C. F. Chu, H. C. Cheng, C. F. Lin, and S. C. Wang, "Comparison of p-side down and p-side up GaN light emitting diodes fabricated by laser lift-off," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40, part 2, No. 2B, L147, February 2003
10. H. W. Huang, C. C. Yu, H. C. Kuo, S. C. Wang, "Study of dry etching for GaN and InGaN-based laser structure using inductively coupled plasma reactive ion etching," accepted for publication in *Material Sciences & Engineering B*, Dec. 2003
11. C. F. Lin, T. H. Yao, and S. C. Wang, "MOCVD growth of AlN/GaN distributed Bragg reflector structures under various ambient conditions," *J. Crystal Growth* , 262, 151, 2004

12. C. F. Lin, H. H. Yao, J. W. Lu, Y. L. Hsieh, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Characteristics of stable emission GaN-based resonant cavity light emitting diodes," *J. Crystal Growth*, 262, 359, 2004
13. C. C. Kao, H. W. Huang, J. Y. Tsai, C. C. Lu, C. F. Lin, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Study of dry etching for GaN and InGaN-based laser structure using inductively coupled plasma reactive ion etching," *Materials Science and Engineering B107*, 283, 2004
14. Chen-Fu Chu, Fang-I Lai, Jung-Tang Chu, Chang-Chin Yu, Chia-Feng Lin, Hao-Chung Kuo, and S. C. Wang, "Study of GaN Light Emitting Diodes Fabricated by Laser Lift-off Technique," *J. Applied Phys. Vol.95(8)*m 3916, April 2004

II. CONFERENCE PAPERS:

1. S. C. Wang, "GaN-based light emitting devices for information era," International Symposium on Optoelectronics for Information Technology in New Millennium, Invited paper, March 2001
2. S. C. Wang, C. F. Chu, C. C. Yu, Y. K. Wang, J. Y. Tsai, and F. I. Lai, "New metallization scheme for low resistance ohmic contacts to p-type GaN," *Proceedings of the International Symposia on III-Nitride Based Semiconductor Electronics and Optical Devices Vol. 2001-1*, 139, April, 2001
3. L. B. Chang, S. C. Wang and A. H. Kung, "Efficient all solid state deep ultraviolet laser source," *CLEO/Pacific Rim 2001*, invited paper WF3-4, July 2001
4. S. C. Wang, C. F. Chu, C. C. Yu, and j. Y. Tsai, "Recent Advances in GaN light emitting devices," 8th Micooptics Conference (MOC'01), invited paper M3, Oct. 2001
5. F. Chang, H. Y. Lee, M. S. Huang and S. C. Wang, "Frequency stabilization of GaN blue diode laser," 14th Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society (LEOS), paperThE3, Nov. 2001
6. T. H. Hsueh, C. C. Chen, Y. S. Ting, G. C. Chi, C. A. Chang, and S. C. Wang, "Effects of In and Ga interdiffusion on the optical gain of InGaN/GaN quantum well," *Optics and Photonics Taiwan '01*, paper TA1-2, Dec. 2001
7. C. K. Lee, Y. B. Chen, S. C. Chang, S. C. Wang and C. L. Pan, "Micro-photoluminescence of V-shape inverted pyramid in HVPE grown GaN film," *Optics and Photonics Taiwan '01*, paper P48, Dec. 2001
8. C. K. Lee, Y. B. Chen, S. C. Chang, S. C. Wang and C. L. Pan, "Micro-photoluminescence of a V-shape inverted pyramid in HVPE grown GaN film," 2002 MRS Spring Meeting, paper K1.2, April 2002
9. H. H. Huang, C. C. Yu, J. Y. Tsai, T. H. Hsueh, C. F. Chu, C. F. Lin, and S. C. Wang, "Dry etching of GaN and InGaN laser structure using inductively coupled plasma," 2002 MRS Spring Meeting, paper K7.8, April 2002

10. C. F. Chu, H. C. Cheng, C. C. Yu, C. F. Lin and S. C. Wang, "Fabrication and characteristics of freestanding GaN light emitting devices by laser lift-off technique," 7th Optoelectronics and Communications Conference(OECC2002), paper 10P-78, July 2002
11. C. C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Tsai, H. W. Huang, T. H. Hsueh, C. f. Lin, and S. C. Wang, "Fabrication of controllable size and density GaN nanorods by inductively coupled plasma reactive ion etching," International Symposium on Compound Semiconductors(ISCS 2002), paper Tu-P-31, Oct. 2002
12. C. F. Chu, C. C. Yu, H. C. Cheng, and S. C. Wang, "Fabrication of GaN light emitting diodes on copper by laser lift-off technique," Optics and Photonics Taiwan '02, paper TA1-4, December 2002
13. C. C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Tsai, H. W. Huang, T. H. Hsieh, C. F. Lin, and S. C. Wang, "Fabrication of the GaN nanostructures by ICP," Optics and Photonics Taiwan '02, paper TB2-5, December 2002
14. Y. H. Yao, C. F. Lin, S. C. Wang, C. Y. Fang, Y. C. Hsieh, "Ambient gas effect of AlN/GaN DBR structure," Optics and Photonics Taiwan '02, paper FA1-2, December 2002
15. C. F. Chu, H. C. Cheng, C. C. Yu, and S. C. Wang, "Effect of annealing conditions of p-GaN on Ni/Pd/Au ohmic contact," Optics and Photonics Taiwan '02, paper FA1-3, December 2002
16. T. H. Hsieh, Y. H. Chang, C. F. Lin, and S. C. Wang, "Room temperature stimulated emission from photopumped InGaN/GaN multi-quantum well laser structure," Optics and Photonics Taiwan '02, paper FF3-5, December 2002
17. H. C. Kuo, Y. H. Chang, T. H. Hsueh, C. C. Yu, C. W. Chang, and S. C. Wang, "Optical properties of Gallium Nitride nanorods," Chinese Physical Society annual meeting, paper Ea6, Feb. 2003
18. H. H. Yao, C. F. Lin, and S. C. Wang, "MOCVD growth of AlN/GaN DBR structure under various ambient conditions," MRS 2003, paper PM C2.5, April, 2003
19. C. C. Yu, Y. S. Chang, T. H. Hsueh, C. F. Lin, H. C. Kuo and S. C. Wang, "Fabrication and characterization of gallium nitride nanorods," MSM 2003, paper PE-24, March 2003
20. S. C. Wang, "Progress in GaN based blue and ultraviolet light emitting devices," PR/CLEO 2003, Invited Paper W4B-(2)-1, December 2003
21. Y. L. Hsieh, J. W. Lu, H. H. Yao, C. F. Lin, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Fabrication and characteristic measurement of GaN surface light emitting devices," Optics and Photonics Taiwan '03, paper FA1-2, December 2003
22. F. Y. Lai, C. F. Chu, J. T. Chu, C. F. Lin, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Large area emission of GaN light emitting diodes fabricated by Ni bonding process and laser lift-off technique," Optics and Photonics Taiwan '03, paper FA1-5, December 2003

23. C. W. Chang, C. L. Lee, Y. H. Chang, M. C. O-Yang, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Photoluminescence of GaN grown by HVPE with different V/III ratio," Optics and Photonics Taiwan '03, paper FA2-7, December 2003
24. M. C. O-Yang, T. H. Hsueh, Y. H. Chang, C. W. Chang, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Fabrication and optical characteristic of InGaN Multi-quantum well nanorods," Optics and Photonics Taiwan '03, paper FA3-3, December 2003
25. Y. A. Chang, Y. K. Kuo, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Effect of inhomogeneous hole distribution in violet-blue InGaN quantum-well lasers," Optics and Photonics Taiwan '03, paper FB3-7, December 2003
26. Y. H. Chang, C. W. Chang, C. C. Yu, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Observation of enormous blue-shift in photoluminescence spectrum of Mg-doped GaN Nanorods," Optics and Photonics Taiwan '03, paper PA1-10, December 2003
27. S. C. Wang, "Fabrication and emission characteristics of p-GaN and GaN multiple quantum well nanorods," 2004 US Airforce & Taiwan Nanoscience Initiative Workshop, paper C5, Feb. 2004

III PROCEEDINGS EDITOR

1. G. T. Burnham, Xiaoguang He, K. J. Linden, and S. C. Wang, "Laser diodes and LEDs in Industrial, Measurement, Imaging, and Sensors Applications II, Testing, Packaging and Reliability of Semiconductor lasers V," Proc. SPIE, Vol. 3945, Jan. 2000
2. A. K. Chin, N. K. Dutta, K. J. Linden, and S. C. Wang, "Testing, Reliability, and Applications of Optoelectronic Devices," Proc. SPIE, Vol. 4285, May 2001